

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/070736 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 9/6571**

CIESIELSKI, Michael [DE/DE]; Horsstr. 5, 06217 Merseburg (DE). KOLLANN, Carsten [DE/DE]; Bachfeldstr. 3, 76297 Stutensee (DE). DÖRING, Manfred [DE/DE]; Bienwaldstr. 13, 76744 Wörth-Büchelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/01368**

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldeatum: 12. Februar 2003 (12.02.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH** [DE/DE]; Weberstr. 5, Karlsruhe 76133 (DE).Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

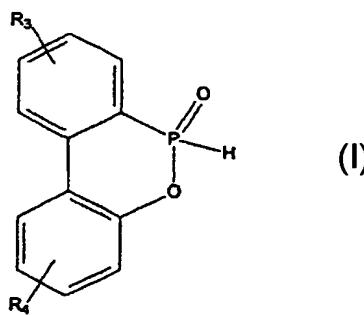
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPRENGER, Stephan** [DE/DE]; Albert-Ihle-Str. 8a, 22113 Oststeinbek (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 6-ALKOXY-(6H)-DIBENZ[C,E][1,2]-OXAPHOSPHORINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 6-ALKOXY-(6H)-DIBENZ(C,E)(1,2)-OXAPHOSPHORINEN

WO 03/070736 A1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 6-alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorines, whereby 6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine-6-oxides of formula (I) are used as an educt.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen, wobei 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide der Formel (I) als Edukt eingesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen.

Aus der Literatur ist als Methode zur Darstellung der 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine ausschließlich die Alkoholyse der 6-Chlor-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine in Gegenwart 10 stöchiometrischer Mengen Base, wie tertiäre Amine oder Ammoniak bekannt (EP 0787738 A1, EP 0304782 A2, Phosphorus and Sulfur 1987, 31, S. 71).

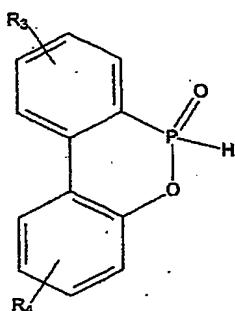
Reaktionen von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden mit 15 Orthoameisensäureestern ergaben bisher nur selektiv 6-(Dialkoxymethyl)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide (J. praktische Chemie 1979, 321, S. 361).

Die Darstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen 20 durch Alkoholyse von 6-Chlor-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen mittels Basen erfordert eine zweistufige Darstellung des 6-Chlor-Derivats aus o-Hydroxybiphenyl und Phosphortrichlorid mit einer unbefriedigenden Gesamtausbeute von weniger als 50 %. Gerade die zweite Synthesestufe wird dabei Metallhalogenid-katalysiert bei Temperaturen über 200°C und 25 unter HCl-Eliminierung durchgeführt. Dieses Verfahren stellt an die Technik so hohe Anforderungen, dass eine technische Lösung bisher nicht erwogen wurde. Dagegen ist das 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid heute bereits industriell verfügbar und wird in Ausbeuten über 95 % in einer Einstufensynthese aus gleichen Edukten 30 hergestellt (EP 0806429 A2).

Es ist somit wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, welches auf einfachem und kostengünstigen Weg die Herstellung der 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine ermöglicht. Diese sind als Zusatzmittel bzw. Modifier für mehrere Kunststoffe sowie als Zwischenprodukte zur

5 Herstellung von Photoinitiatoren bereits bekannt (EP-PS 0292786, 7856250 und EP-OS 0304782).

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide der Formel I



10

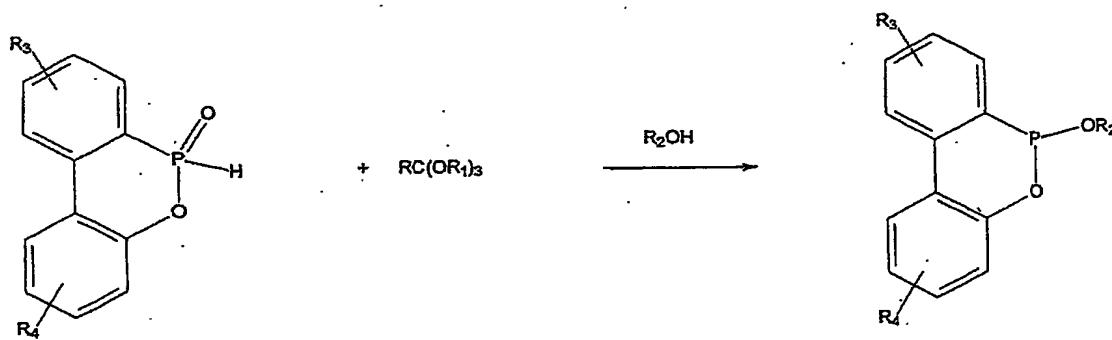
als Edukt eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet im allgemeinen folgende
15 Einzelschritte: 1) Bereitstellung wenigstens eines Lösemittels, 2) Zugabe
des Edukts, 3) Zugabe eines Orthoesters, 4) Zusatz eines Alkohols,
sofern dieser nicht bereits in Form des Lösemittels vorliegt.

20 Als Lösungsmittel kommen Methanol, Ethanol und nichtaromatische
substituierte Alkohole, Benzol, alkylierte Benzole, aliphatische und
cycloaliphatische Ether in Betracht.

Erfindungsgemäß handelt es sich nach dem gesagten um Verfahren zur
schonenden und selektiven Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-
25 dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen durch Umsetzung technisch verfügbarer
6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide mit Orthocarbonsäureestern,

das säurekatalysiert ist. Durch die Wahl eines geeigneten Alkohols als Reaktionsmedium kann das gewünschte 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen dann durch in-situ Umesterung vermittels diesen Alkohols erhalten wird. Entsprechend lässt sich die Reaktion wie folgt 5 darstellen:



10 Für die Reste R₁ und R₂ in den oben genannten Formeln könne u.a. im einzelnen folgende Stoffe eingesetzt werden:

Ggf. subst. Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, 15 z.B. C1-C6-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Ggf. subst. Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 25

einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkenyl wie
Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-
Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl,
2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-
5 Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-
butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-
Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-
Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-
10 2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-
Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-
pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-
3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-
15 pentenyl, 3,1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-
Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Ggf. subst. Alkinyl: geradkettige oder verzweigte
Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen
und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C2-C6-Alkinyl
20 wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-
2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-
butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-
Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-
Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-
25 pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-
Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-
2-butinyl, 1,1-Di-methyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-
butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-
3-
30 butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Ein ggf. subst. gesättigter oder ein- oder zweifach ungesättigter Ring, welcher neben Kohlenstoffatomen ein bis drei der folgenden Heteroatome als Ringglieder enthalten kann: Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, beispielsweise Carbocyclen wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

5 Cyclopent-2-enyl, Cyclohex-2-enyl, 5- bis 6-gliedrige, gesättigte oder ungesättigte Heterocyclen, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Iothiazolidinyl, 4-Iothiazolidinyl, 5-Iothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl, 2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-3-yl, 3,4-Isoxazolin-3-yl, 4,5-Isoxazolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-4-yl, 3,4-Isoxazolin-4-yl, 4,5-Isoxazolin-4-yl, 2,3-Isoxazolin-5-yl, 3,4-Isoxazolin-5-yl, 4,5-Isoxazolin-5-yl, 2,3-Iothiazolin-3-yl, 3,4-Iothiazolin-3-yl, 4,5-Iothiazolin-3-yl, 2,3-Iothiazolin-4-yl, 3,4-Iothiazolin-4-yl, 4,5-Iothiazolin-4-yl, 2,3-Iothiazolin-5-yl, 3,4-Iothiazolin-5-yl, 4,5-Iothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-

Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, vorzugsweise 2-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 1,3,4-Oxazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 4,5-Isoxazolin-3-yl, 3-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 4-Piperidinyl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl;

Für die Reste R_3 und R_4 in den oben genannten Formeln können u.a. im einzelnen folgende Stoffe eingesetzt werden:

15 Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind.

20 Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit ein bis 30 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind.

Ggf. subst. Alkyl, wie oben für R_1 und R_2 beschrieben.

25 Ggf. subst. Alkenyl, wie oben für R_1 und R_2 beschrieben.

Ggf. subst. Alkinyl wie oben für R_1 und R_2 beschrieben.

Ein ggf. subst. gesättigter oder ein- oder zweifach ungesättigter Ring, wie oben für R_1 und R_2 beschrieben.

Ein ggf. subst. ein- oder zweikerniges aromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein oder zwei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten kann, d.h.

5 Arylreste wie Phenyl und Naphthyl, vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl, und Hetarylreste, beispielsweise 5-Ring Heteroaromaten enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 10 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Triazol-3-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 15 5-Tetrazolyl, 1,2,3,4-Thiatriazol-5-yl und 1,2,3,4-Oxatriazol-5-yl, insbesondere 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Oxazolyl, 4-Thiazolyl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl;

20 Sechsring-Heteroaromaten enthaltend ein bis vier Stickstoffatome als Heteroatome wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl, insbesondere 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl und 4-Pyridazinyl.

25 Der Zusatz "ggf. subst." in Bezug auf Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können (d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor) ersetzt sein können und/oder einen

bis drei, insbesondere einen, der folgenden Reste tragen können:

Nitro, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkoxycarbonyl oder ein ggf. subst.
ein- oder zweikerniges aromatisches Ringsystem, welches neben
5 Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein oder zwei
Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein
Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten kann, d.h.
Arylreste wie Phenyl und Naphthyl, vorzugsweise Phenyl oder 1- oder 2-
Naphthyl, und Hetarylreste, beispielsweise 5-Ring Heteroaromaten
10 enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder
Schwefelatom wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-
Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl,
4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-
Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-
15 Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl,
1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-
Triazol-3-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 5-
20 Tetrazolyl, 1,2,3,4-Thiatriazol-5-yl und 1,2,3,4-Oxatriazol-5-yl,
insbesondere 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Oxazolyl, 4-Thiazolyl, 1,3,4-
Oxadiazol-2-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl;

Sechsring-Heteroaromaten enthaltend ein bis vier Stickstoffatome als
Heteroatome wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-
25 Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-
Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl, insbesondere 2-
Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl
und 4-Pyridazinyl.

Der Zusatz "ggf. subst" in Bezug auf die cyclischen (gesättigten,
30 ungesättigten oder aromatischen) Gruppen soll zum Ausdruck bringen,
daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können (d.h.

die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt (vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor) ersetzt sein können und/oder einen bis drei, der folgenden Reste tragen 5 können: Nitro, Cyano, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy und C1-C4-Alkoxy carbonyl.

Die bei den Resten genannten ein- oder zweikernigen aromatischen oder heteroaromatischen Systeme können ihrerseits partiell oder vollständig 10 halogeniert sein, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können partiell oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor und Chlor ersetzt sein.

Diese ein- oder zweikernigen aromatischen oder heteroaromatischen 15 Systeme können neben den bezeichneten Halogenatomen zusätzlich ein bis drei der folgenden Substituenten tragen:

Nitro, Cyano, Thiocyanato;
Alkyl, besonders C1-C6-Alkyl wie vorstehend genannt,
20 C1-C30-Alkoxy,

C1-C30-Alkylthio,
C1-C4-Alkylamino,
C1-C6-Alkylcarbonyl;
25 C1-C6-Alkoxy carbonyl,
C1-C6-Alkylaminocarbonyl,
C1-C6-Alkylcarboxyl,
C1-C6-Alkylcarbonylamino,

C3-C7-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, insbesondere Cyclopropyl;

5 C3-C7-Cycloalkoxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, vorzugsweise Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy, insbesondere Cyclohexyloxy;

10 C3-C7-Cycloalkylthio wie Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio und Cycloheptylthio, vorzugsweise Cyclohexylthio;

C3-C7-Cycloalkylamino wie Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino und Cycloheptylamino, vorzugsweise Cyclopropylamino und Cyclohexylamino, insbesondere Cyclopropylamino;

15 weitere Reste für ggf. subst. ein- oder zweikernige aromatische oder heteroaromatische Reste:

Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, 20 Halogenalkenyloxy, Halogenalkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfoxy, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfoxy, Alkinylsulfoxy, Alkinylsulfonyl,

Vorzugsweise werden für die vorliegende Erfindung als Lösemittel Alkohole oder Alkohol enthaltende Gemische eingesetzt. Als Alkohol wird hierbei insbesondere ein solcher ausgewählt, bei dem R_1 ungleich R_2 ist. Als Lösemittel können außerdem Benzol, alkylierte Benzole, aliphatische und cycloaliphatische Ether eingesetzt werden.

Ein Vorteil bei der Wahl eines Alkohols, bei dem R_1 ungleich R_2 ist, ist, 30 daß es möglich wird, den Zielmolekülrest R_2 durch den Alkoholrest R_2 zu bestimmen und den preisgünstigsten Orthoester einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion vorzugsweise in Gegenwart einer mit dem Edukt zur Esterbildung befähigten Verbindung durchgeführt. Hierfür kommen z.B. Orthoester, insbesondere Trialkyl- bzw. Triarylorthoester oder

5 5 Lactonacetale in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt werden demgemäß Trialkylorthoformate. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl- oder Ethylorthoformate.

In den einzelnen Schritten können Katalysatoren zugesetzt werden.

10 Hierfür kommen z.B. Lewis-Säuren und Brönsted-Säuren in Betracht. Insbesondere sind hier Protonendonatoren zu nennen. Beispiele sind Halogenwasserstoffe, Phosphorsäuren, Schwefelsäuren u.ä. Bevorzugt sind Halogenwasserstoffe, insbesondere Salzsäure. Die Katalysatoren werden vorzugsweise recycelt.

15 Bei den entstehenden Produkten handelt es sich um 6-Alkoxy-(oder 6-Aryloxy 6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine. Bei den Alkoxygruppen handelt es sich vorzugsweise um Methoxy-, Ethoxy- oder Propoxy-Reste.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Darstellung der 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine, insbesondere wenn als Lösemittel Alkohol verwendet wird, direkt aus industriell verfügbaren 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden in einem Syntheseschritt mit ausgezeichneten Ausbeuten. Vorteilhaft ist, dass unter technischen

25 Bedingungen auf die Feindestillation verzichtet werden kann, und hierbei eine Reinheit von über 96 % nach der Gaschromatographie erzielt wird.

Ferner ist vorteilhaft, dass das erfindungsgemäße Verfahren ein halogenfreies Arbeiten ermöglicht. Sofern z.B. Salzsäure zum Einsatz kommt wird diese lediglich als Katalysator eingesetzt. Diese wird bei der Entfernung des überschüssigen Alkohols mit recycelt. Die Folge hiervon

ist, dass keine Halogenidabfälle entstehen. Weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die eingesetzten Edukte preiswert verfügbar sind. Außerdem ermöglicht die vorliegende Erfindung bei Einsatz saurer Harze als Katalysatoren ein kontinuierliches Arbeiten.

5 Ausgehend von o-Hydroxybiphenyl und Phosphortrichlorid handelt es sich um ein zweistufiges Verfahren, während im Stand der Technik dreistufige Verfahren zum Einsatz kommen.

10 Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher erläutert:

6-Methoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus 6H-Dibenz [c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und Trimethylorthoformiat in Methanol

15 1,33 mol (287,5 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 2,5 ml konz. HCl werden in 1230 ml Methanol gelöst und die Mischung wird auf 85°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 45 min. werden weitere 0,5 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 5h 2,7 mol (295 ml) Trimethylorthoformiat zugetropft. Während des 20 Zutropfens des Trimethylorthoformiats werden alle 30 min. jeweils 0,5 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 130-135°C destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit, welche 25 langsam nach mehreren Wochen erstarrt. Ausbeute: 265 g, 87% der Theorie.

6-Ethoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid, Ethanol und Triethylorthoformiat

0,2 mol (43,2 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 0,5 ml konz. HCl werden in 352 ml Ethanol gelöst und die Mischung wird auf 90°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 50 min. werden weitere 0,1 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 4 h 5 0,4 mol (59,3 g, 66,5 ml) Triethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des Triethylorthoformiats werden alle 30 min. jeweils 0,1 ml konz. HCl zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion werden alle 10 flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 135-142°C destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit (erstarrte Schmelze $F_p = 42^\circ\text{C}$). Ausbeute: 44,8 g, 92% der Theorie.

15 *6-Ethoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid Edukt, Ethanol und Trimethylorthoformiat*

20 5,0 mol (1081 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid und 2,0 ml konz. HCl werden in 4400 ml Ethanol gelöst und die Mischung wird auf 95°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 1 h werden weitere 1,0 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 8 h 6,5 mol 25 (689,8 g 711,1 ml) Trimethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des Trimethylorthoformiats werden alle 30 min. jeweils 1,0 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 30 135-142°C destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit (erstarrte Schmelze $F_p = 42^\circ\text{C}$). Ausbeute: 1001,0 g, 82% der Theorie.

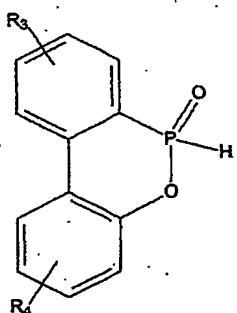
30 *6-iso-Propoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin aus aus 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid Edukt, iso-Propanol und Triethylorthoformiat*

0,28 mol (59,5 g) 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid werden in 600 ml iso-Propanol gelöst. 0,6 ml konz. HCl werden zugesetzt und die Mischung auf 105°C zum Rückfluß erhitzt (leichter Überdruck). Nach 1 h 5 werden weitere 0,15 ml konz. HCl zugegeben und anschließend innerhalb von 3 h 0,55 mol (81,5 g, 92 ml) Triethylorthoformiat zugetropft. Während des Zutropfens des Triethylorthoformiats werden alle 15 min. jeweils 0,15 ml konz. HCl zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck 10 entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Feinvakuum (0,1 mbar) destilliert. Bei 142-145°C destilliert das Produkt als farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 35,2 g, 78% der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorinen,

5 dadurch gekennzeichnet, daß 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide der Formel I



10 mit R3, R4 = Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Cyclolakyl-Gruppen

als Edukt eingesetzt werden.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung in folgenden Schritten erfolgt:

- 20 1) Bereitstellung wenigstens eines Lösemittels
- 2) Zugabe des Edukts
- 3) Zugabe eines Orthoesters und
- 4) Zusatz von Alkohol falls dieser nicht schon unter Stufe 1 verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Lösemittel Alkohol oder Alkohol enthaltenden Gemische eingesetzt werden.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass Alkohole der Formel R_2OH eingesetzt werden, wobei R_2 Alkyl bedeutet.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Reaktion in Gegenwart einer mit 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden zur Esterbildung befähigten Verbindung durchgeführt wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Reaktion in Gegenwart eines Trialkylorthoformiats durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Reaktion in Gegenwart eines Tri-Methyl- oder Tri-Ethylorthoformiats durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass es in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass als Katalysatoren
30 Lewis-Säuren oder Brönsted-Säuren eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren
Protonendonatoren eingesetzt werden.

5 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass als Säuren
Halogenwasserstoffe eingesetzt werden.

10 12. Verfahren nach Anspruch 1 – 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der überschüssige
Alkohol entfernt und zugleich der Katalysator recycelt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II onal Application No

EP 03/01368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/6571

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 787 738 A (HOECHST AG) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application the whole document ---	1-12
A	CHERNYSHEV E A ET AL: "ORGANOPHOSPHOROUS HETEROCYCLIC COMPOUNDS. III. SYNTHESIS AND REACTIONS OF 6-CHLORO-6H-DIBENZ(c,e)(1,2) OXAPHOSPHORINE" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, vol. 42, no. 1, PART 1, 1972, pages 88-90, XP002030342 page 89, production from VII ---	1-12 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2003

Date of mailing of the international search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bes11er, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01368

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 304 782 A (HOECHST AG) 1 March 1989 (1989-03-01) cited in the application page 11, 3. level ; claim 10 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01368

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 787738	A	06-08-1997	DE 19603570 A1		07-08-1997
			EP 0787738 A1		06-08-1997
			JP 9221491 A		26-08-1997
			US 5698729 A		16-12-1997
<hr/>					
EP 304782	A	01-03-1989	AT 97905 T		15-12-1993
			CA 1318684 A1		01-06-1993
			DE 3827735 A1		09-03-1989
			DE 3885969 D1		13-01-1994
			EP 0304782 A2		01-03-1989
			JP 1071889 A		16-03-1989
			JP 2777807 B2		23-07-1998
			US 5008426 A		16-04-1991
			US 5096935 A		17-03-1992
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/01368

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C07F9/6571

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 787 738 A (HOECHST AG) 6. August 1997 (1997-08-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-12
A	CHERNYSHEV E A ET AL: "ORGANOPHOSPHOROUS HETEROCYCLIC COMPOUNDS. III. SYNTHESIS AND REACTIONS OF 6-CHLORO-6H-DIBENZ(c,e)(1,2) OXAPHOSPHORINE" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR, CONSULTANTS BUREAU. NEW YORK, US, Bd. 42, Nr. 1, PART 1, 1972, Seiten 88-90, XP002030342 Seite 89, Herstellung von VII ---	1-12 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- A• Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- E• älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L• Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- O• Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- P• Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T• Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- X• Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y• Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- &• Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
24. April 2003	06/05/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Besitzer, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01368

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 304 782 A (HOECHST AG) 1. März 1989 (1989-03-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, 3. Stufe; Anspruch 10 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

EP 03/01368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 787738	A 06-08-1997	DE	19603570 A1	07-08-1997
		EP	0787738 A1	06-08-1997
		JP	9221491 A	26-08-1997
		US	5698729 A	16-12-1997
EP 304782	A 01-03-1989	AT	97905 T	15-12-1993
		CA	1318684 A1	01-06-1993
		DE	3827735 A1	09-03-1989
		DE	3885969 D1	13-01-1994
		EP	0304782 A2	01-03-1989
		JP	1071889 A	16-03-1989
		JP	2777807 B2	23-07-1998
		US	5008426 A	16-04-1991
		US	5096935 A	17-03-1992